



## PRODUCTION OF QUATERNARY AMMONIUM TETRAFLUOROBORATE

**Publication number:** JP2000016995 (A)

**Publication date:** 2000-01-18

**Inventor(s):** HASEGAWA KATSUAKI; NAGAOKA HIDEO; UE MAKOTO; TAKEHARA  
MASAHIRO +

**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM CORP +

**Classification:**

- international: C07F5/02; H01G9/038; C07F5/00; H01G9/022; (IPC1-7): C07F5/02

- European:

**Application number:** JP19980184035 19980630

**Priority number(s):** JP19980184035 19980630

**Abstract of JP 2000016995 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a highly pure quaternary ammonium tetrafluoroborate in a high yield. **SOLUTION:** This method for producing a quaternary ammonium tetrafluoroborate comprises reacting a quaternary ammonium bicarbonate or carbonate monoester salt of the general formula:  $Q^+ \cdot RCO_3^-$  (R is hydrogen atom or a 1-4C alkyl;  $Q^+$  is a quaternary ammonium group) with hydrogen fluoride and subsequently reacting the obtained quaternary ammonium fluoride with boron trifluoride or a complex containing the boron trifluoride.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

Citation 2:

JP Patent Appl. Publ. No. 2000-16995 – 18 January 2000

Application No. 10-184035 – 30 June 1998

Applicant: MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, Tokyo, JP

Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF QUATERNARY AMMONIUM  
TETRAFLUOROBORATES

[Claims]

1. A method for the production of a quaternary ammonium tetrafluoroborate by reacting a quaternary ammonium bicarbonate or carbonate monoester according to the general formula  $Q^+ \cdot RCO_3^-$  wherein R is a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms and  $Q^+$  is a quaternary ammonium group with hydrogen fluoride to generate a quaternary ammonium fluoride which is then reacted with boron trifluoride or a complex containing the same.

.....

[Excerpt of the descriptive part of the specification]

[0001] [Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a method for the production of a quaternary ammonium tetrafluoroborate by a process involving a salt exchange. While a quaternary ammonium tetrafluoroborate obtained according to the invention is employed preferably as an electrolyte for an electrochemical element such as a cell or an electrolytic condenser as it is extremely pure, it can also be employed widely in various fields as a surfactant, a phase transfer catalyst, a softening agent, an antistatic agent such as a detergent, a dispersant for an asphalt or cement, a bactericide, a preservative, an anti-blocking agent or an anti-aggregating agent for a fertilizer or a granular material. ....

[0025]

.....

#### Example 1

A 1000 mL-volume reaction vessel made of fluorocarbon resin and fitted with a stirrer was charged with 500 mL of a methanol solution containing 191.24 g (1.0 mole) triethylmethylammonium methylcarbonate  $((C_2H_5)_3(CH_3)N^+ \cdot CH_3CO_2^-)$  obtained by reacting triethylamine with methyl carbonate. While keeping at 0°C, 30 mL of cooled liquid hydrogen fluoride (1.5 moles as HF) was added dropwise over a period of 1 hour while stirring. After stirring for one further hour, a methanol solution of triethylmethylammonium fluoride containing excessive hydrogen fluoride was obtained. This solution while being kept at 0°C was treated dropwise slowly with 133.0 g of a boron trifluoride methanol solution containing boron trifluoride at 51% (1.0 mole as  $BF_3$ ) over a period of 30 minutes. The reaction vessel was immersed in an oil bath at 100°C to distill off a large portion of methanol and excessive hydrogen fluoride. The reaction vessel was purged with nitrogen to remove methanol and hydrogen fluoride to obtain 200 g (1.0 mole) of triethylmethylammonium tetrafluoroborate  $((C_2H_5)_3(CH_3)N^+ \cdot BF_4^-)$ . Chemical analysis showed a purity of the resultant triethylmethylammonium tetrafluoroborate on the basis of  $BF_4^-$  of 99.5% or more, with impurities such as chloride ion or bromide ion being less than 1 ppm which is a detection limit of a nephelometry. ....

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-16995

(P2000-16995A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

F I

データベース(参考)

C 0 7 F 5/02

C 0 7 F 5/02

D 4 H 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-184035

(22)出願日

平成10年6月30日(1998.6.30)

(71)出願人

000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者

長谷川 勝昭

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者

長岡 秀男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人

100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 4級アンモニウムテトラフルオロボレーートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高純度の4級アンモニウムテトラフルオロボレーートを高収率で与える製造方法を提供する。

【解決手段】 4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩をフッ化水素と反応させて4級アンモニウムフルオリドを生成させ、次いでこれに3フッ化ホウ素又はこれを含む錯体を反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Q^+ \cdot RCO_3^-$ （式中、Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q^+$ は4級アンモニウム基を示す）で表される4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩をフッ化水素と反応させて4級アンモニウムフルオリドを生成させ、次いでこれに3フッ化水素又はこれを含む錯体を反応させることを特徴とする4級アンモニウムテトラフルオリドの製造方法。

【請求項2】 4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩1モルに対し、1、2～3、0モルの弗化水素を反応させることを特徴とする請求項1記載の4級アンモニウムテトラフルオリドの製造方法。

【請求項3】 4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩が、トリエチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩、テトラエチルアンモニウムエチル炭酸塩、トリエチルメチルアンモニウム炭酸水素塩及びテトラエチルアンモニウム炭酸水素塩よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の4級アンモニウムテトラフルオリドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塩交換を含むプロセスにより4級アンモニウムテトラフルオリドを製造する方法に関するものである。本発明方法により製造される4級アンモニウムテトラフルオリドは極めて高純度なので、電池や電解コンデンサ等の電気化学的素子用電解質として好適であるが、それ以外にも界面活性剤、相間移動触媒、柔軟剤、洗剤等の帯電防止剤、アスファルト、セメント等の分散剤、殺菌剤、防腐剤、肥料や粒状物の抗ブロッキング剤、抗凝集剤などとして、幅広い分野で使用する事ができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、4級アンモニウムテトラフルオリドは、一般的には3級アミンにアルキルハライドを反応させて得られた対応する4級アンモニウムハライドと、ホウフッ化水素酸水溶液とを反応させることにより製造されている。しかしこの方法には2つの問題点がある。第1の問題点は、ホウフッ化水素酸水溶液の使用に伴うもので、4級アンモニウムテトラフルオリドは水に対する溶解度が大きいので反応液から製品を回収する際の回収率が低いこと、ホウフッ化水素酸水溶液に安定剤として添加されているホウ酸を製品から除去しなければならぬこと、及びテトラフルオリドアニオンが加水分解を受け、フッ素の一部が水酸基に置換した好ましくない不純物が生成することである。

【0003】第2の問題点は、原料として4級アンモニウムハライドを用いるために、得られた製品中に塩素イオン、酸素イオン、沃素イオンなどの原料由来の不純物が残留することである。これらの水酸基置換アニオンや

ハロゲンイオンなどの不純物は、得られた製品を電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサ又は非水電解液電池などの電解液用電解質として用いる際に、その性能低下や腐蝕を招くため好ましくない。これらの不純物を除去して高純度の4級アンモニウムテトラフルオリドとするには、メタノールなどの有機溶媒中で再結晶を繰り返す必要がある。収率が更に低下すると共に操作としても煩雑である。

【0004】このような問題を回避する手段として、いくつかの方法が提案されている。まず、第1の問題点を解決する方法として、特開平5-286981号公報には、無水条件下で4級アンモニウムクロリド又はブロミドをフッ化水素と反応させてフッ化物とし、次いでこれに3フッ化水素を反応させて目的物である4級アンモニウムテトラフルオリドを得る方法が提案されている。しかし、この方法では、原料中に含まれる大量の塩素イオン又は臭素イオンをフッ化水素と共に抜き出すため、大量のフッ化水素の使用が必須である。また中間体である4級アンモニウムフルオリドを固体として取り出す必要があり、工程が煩雑である。また、第2の問題点、即ち原料由来のハロゲンイオンの残留は本質的に解決できず、電解液用の電解質として用いるにはやはり精製操作が必要である。

【0005】第2の問題点を解決する方法として、原料としてハロゲンイオンを含まない4級アンモニウム水酸化物を用い、ホウフッ化水素酸水溶液と反応させる方法が考えられるが、4級アンモニウム水酸化物は高価なので、工業的に有利な方法であるとは言いがたい。さらに特公平7-116113号公報には、3級アミンと炭酸ジエステルを反応させて得られた4級アンモニウムアルキル炭酸塩とホウフッ化水素酸水溶液とを反応させる方法が提案されている。この方法はハロゲンイオンを含まない4級アンモニウムテトラフルオリドを安価に提供し得る点では優れているが、水溶液中で反応させるため第1の問題点から完全に逃れることはできない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の製造法は収率や不純物の点でなお改良すべき点を残しており、工業的な製造法としては必ずしも好ましいものではないと言えなかった。従って本発明は、電解液用の電解質として好適な極めて高純度の4級アンモニウムテトラフルオリドを、高収率で与える製造法を提供しようとするものである。

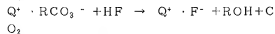
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式 $Q^+ \cdot RCO_3^-$ （式中、Rは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $Q^+$ は4級アンモニウム基を示す）で表される4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩をフッ化水素と反応させて4級アンモニウムフルオリドを生成させ、次いでこれに3フッ化ホウ

素又はこれを含む錯体を反応させることにより、4級アンモニウムテトラフルオロボレートを高純度かつ高収率で製造することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明による4級アンモニウムテトラフルオロボレートの生成反応は、下記式で示される。



原料として用いる炭酸モノエステルの4級アンモニウム塩としては、3級アミンにジアルキルカーボネートを反応させて得られるものを用いるのが好ましい。この反応は公知であり、3級アミンとしては脂肪族アミン、脂環族アミン又は金属錯体テトラアミンなど、任意のものを用いることができる。また4級アンモニウムの炭酸水素塩としては、この反応で得られた4級アンモニウムの炭酸モノエステル塩を加水分解して得られたものを用いるのが好ましい。3級アミンにジアルキルカーボネートを反応させる方法によれば、ジアルキルカーボネートのアルキル基で4級化された4級アンモニウム基が生成する。ジアルキルカーボネートとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などアルキル基の炭素数が1〜4のものであればよいが、通常は市場で安価かつ容易に入手し得るジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートが用いられるので、メチル基又はエチル基で4級化された4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩が生成する。4級アンモニウム基としては例えば次のようなものが挙げられる。

【0009】トリアルキルアミンの鹽素が4級化されたもの；テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチル-n-プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、エチルジメチル-n-プロピルアンモニウム、エチルジメチルイソプロピルアンモニウム、ジエチルメチル-n-プロピルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモニウム、ジメチルジ-n-プロピルアンモニウム、ジメチル-n-プロピルイソプロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、トリエチル-n-プロピルアンモニウム、n-ブチルトリメチルアンモニウム、イソブチルトリメチルアンモニウム、n-ブチルトリメチルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、エチルメチルジ-n-プロピルアンモニウム、エチルメチルイソプロピルアンモニウム、n-ブチルエチルジメチルアンモニウム、イソブチルエチルジメチルアンモニウム、n-ブチルエチルジメチルアンモニウム、ジエチルジ-n-プロピルアンモニウム、ジエチル-n-プロピルイソプロ

ピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、メチルトリ-n-プロピルアンモニウム、メチルジ-n-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチル-n-プロピルジイソプロピルアンモニウム、n-ブチルトリエチルアンモニウム、イソブチルトリエチルアンモニウム、n-ブチルトリエチルアンモニウム、ジ-n-ブチルジメチルアンモニウム、ジイソブチルジメチルアンモニウム、ジ-n-ブチルメチルイソプロピルアンモニウム、n-ブチルメチルイソブチルジメチルアンモニウム、イソブチル-n-ブチルジメチルアンモニウム、イソブチル-n-ブチルジメチルアンモニウムなど。

【0010】ピロリジン環の鹽素が4級化されたもの；N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジエチルピロリジニウム、1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 2-ジメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 3-ジメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1-ジメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1-ジメチルピロリジニウム、1-1-ジエチル-2-メチルピロリジニウム、1, 1-1-ジエチル-3-メチルピロリジニウム、1, 2-1-ジエチル-1-メチルピロリジニウム、1, 3-1-ジエチル-1-メチルピロリジニウム、1, 1, 2-トリエチルピロリジニウム、1, 1, 2, 1-テトラメチルピロリジニウム、1, 1, 1, 2, 3-テトラメチルピロリジニウム、1, 1, 1, 2, 4-テトラメチルピロリジニウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルピロリジニウム、1, 1, 3, 4-テトラメチルピロリジニウム、1, 1, 1, 3, 3-テトラメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 4-トリメチルピロリジニウム、4-エチル-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 5-トリメチルピロリジニウム、5-エチル-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1, 4-トリメチルピロリジニウム、4-エチル-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 1, 2, 2-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 2, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 3, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 2, 4-トリメチルピロリジニウム、1-エチル-1, 2, 5-トリメチルピロリジニウム、2, 2-ジエチル-1, 1-ジメチルピロリジニウム、3, 3-ジエチル-1, 1-ジメチルピロリジニウム、2, 4-ジエチル-1, 1-ジメチルピロリジニウム、2, 5-ジエチル-







N, N, N', N' - テトラメチルペラジニウム、N - エチル-N, N', N' - トリメチルペラジニウム、N, N, N-ジエチル-N', N' - ジメチルペラジニウム、N, N, N' - トリエチル-N' - メチルペラジニウム、N, N, N', N' - テトラエチルペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4-ペンタメチルペラジニウム、1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサメチルペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4, 5-ヘキサメチルペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4, 6-ヘキサメチルペラジニウム、1, 1, 3, 4, 4, 5-ヘキサメチルペラジニウム、1-エチル-1, 2, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、1-エチル-1, 3, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、2-エチル-1, 1, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、1-エチル-1, 2, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、1-エチル-1, 3, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、1-エチル-1, 3, 4, 4-テトラメチルペラジニウム、1-1-ジエチル-2, 4, 4-トリメチルペラジニウム、1, 4-ジエチル-1, 2, 4-トリメチルペラジニウム、1, 2-ジエチル-1, 4, 4-トリメチルペラジニウム、1, 3-ジエチル-1, 4, 4-トリメチルペラジニウムなど。

【0015】ビバリジン環の置換が4級化されたもの；  
N、N-ジメチルペリジニウム、N-エチル-N-メ  
チルペリジニウム、N、N-ジエチルペリジニウ  
ム、1, 1, 2-トリメチルペリジニウム、1, 1, 1,  
3-トリメチルペリジニウム、1, 1, 4-トリメチ  
ルペリジニウム、1, 2, 2-テトラメチルペリジ  
ニウム、1, 1, 2, 3-テトラメチルペリジニウ  
ム、1, 1, 2, 4-テトラメチルペリジニウム、  
1, 1, 2, 5-テトラメチルペリジニウム、1, 1,  
1, 2, 6-テトラメチルペリジニウム、1, 1, 1,  
3, 3-トリメチルペリジニウム、1, 1, 3, 4-  
テトラメチルペリジニウム、1, 1, 3, 5-テ  
トラメチルペリジニウム、1-エチル-1, 2-ジメ  
チルペリジニウム、1-エチル-1, 3-ジメチルペ  
リジニウム、1-エチル-1, 4-ジメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 2, 3-トリメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 2, 4-トリメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 2, 5-トリメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 2, 6-トリメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 3, 4-トリメチルペリジ  
ニウム、1-エチル-1, 3, 5-トリメチルペリジ  
ニウム、1, 1-ジエチル-2-メチルペリジニウム、  
1, 1-ジエチル-3-メチルペリジニウム、1, 1-  
ジエチル-4-メチルペリジニウム、1, 1-ジエ  
チル-2, 3-ジメチルペリジニウム、1, 1-ジエ  
チル-2, 4-ジメチルペリジニウム、1, 1-ジエ  
チル-2, 5-ジメチルペリジニウム、1, 1-ジエ  
チル-2, 6-ジメチルペリジニウム、1, 1-ジエ

タル-3, 4-ジメチルペリジニウム、1, 1-ジェ  
 タル-3, 5-ジメチルペリジニウム、2-エチル  
 -1, 1, 3-トリメチルペリジニウム、2-エチル  
 -1, 1, 4-4-トリメチルペリジニウム、2-エチル  
 -1, 1, 5-トリメチルペリジニウム、2-エチル  
 -1, 1, 6-トリメチルペリジニウム、3-エチル  
 -1, 1, 2-トリメチルペリジニウム、3-エチル  
 -1, 1, 4-トリメチルペリジニウム、3-エチル  
 -1, 1, 5-トリメチルペリジニウム、3-エチル  
 -1, 1, 6-トリメチルペリジニウム、4-エチル  
 -1, 1, 2-トリメチルペリジニウム、4-エチル  
 -1, 1, 3-トリメチルペリジニウム、1, 2-ジ  
 エチル-1, 3-ジメチルペリジニウム、1-エチル  
 -1, 2, 4-トリメチルペリジニウム、1, 2-ジ  
 エチル-1, 5-ジメチルペリジニウム、1, 2-ジ  
 エチル-1, 6-ジメチルペリジニウム、1, 3-ジ  
 エチル-1, 5-ジメチルペリジニウム、1, 3-ジ  
 エチル-1, 4-ジメチルペリジニウム、1, 3-ジ  
 エチル-1, 5-ジメチルペリジニウム、1, 3-ジ  
 エチル-1, 6-ジメチルペリジニウム、1, 4-ジ  
 エチル-1, 2-ジメチルペリジニウム、1, 4-ジ  
 エチル-1, 3-ジメチルペリジニウム、1, 1, 2-  
 トリエチル-3-メチルペリジニウム、1, 1, 2-  
 トリエチル-4-メチルペリジニウム、1, 1, 2-  
 トリエチル-5-メチルペリジニウム、1, 1, 2-  
 トリエチル-6-メチルペリジニウム、1, 1, 3-  
 トリエチル-2-メチルペリジニウム、1, 1, 3-  
 トリエチル-4-メチルペリジニウム、1, 1, 3-  
 トリエチル-5-メチルペリジニウム、1, 1, 3-  
 トリエチル-6-メチルペリジニウム、1, 1, 4-  
 トリエチル-2-メチルペリジニウム、1, 1, 4-  
 トリエチル-3-メチルペリジニウム、2-エチル-  
 1, 1-ジメチルペリジニウム、3-エチル-1, 1-  
 ジメチルペリジニウム、4-エチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、2, 4-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、2, 4-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、2, 5-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、2, 6-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、3, 4-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、3, 5-ジエチル-1, 1-ジメ  
 チルペリジニウム、1, 2-ジエチル-1-メチル  
 ペリジニウム、1, 3-ジエチル-1-メチルペリ  
 ジニウム、1, 4-ジエチル-1-メチルペリジニ  
 ウム、1, 2, 4-トリエチル-1-メチルペリジニ  
 ウム、1, 1, 2, 5-トリエチル-1-メチルペリ  
 ジニウム、1, 2, 6-トリエチル-1-メチルペ  
 リジニウム、1, 1, 3, 4-トリエチル-1-メチ  
 ルペリジニウム、1, 1, 3, 5-トリエチル-1-  
 メチルペリジニウム、1, 1, 2-トリエチル  
 ペリジニウム、1, 1, 1

4-トリエチルビリジニウム、1, 1, 2, 3-テトラエチルビリジニウム、1, 1, 1, 2, 4-テトラエチルビリジニウム、1, 1, 2, 5-テトラエチルビリジニウム、1, 1, 2, 6-テトラエチルビリジニウム、1, 1, 1, 3, 4-テトラメチルビリジニウム、1, 1, 1, 3, 5-テトラメチルビリジニウムなど。

【0016】ビリジン環の窒素が4級化されたもの；N-メチルビリジニウム、N-エチルビリジニウム、1, 2-ジメチルビリジニウム、1, 3-ジメチルビリジニウム、1, 4-ジメチルビリジニウム、1-エチル-2-メチルビリジニウム、2-エチル-1-メチルビリジニウム、1-エチル-3-メチルビリジニウム、3-エチル-1-メチルビリジニウム、1-エチル-4-メチルビリジニウム、4-エチル-1-メチルビリジニウム、1, 2-ジエチルビリジニウム、1, 3-ジエチルビリジニウム、1, 4-ジエチルビリジニウム、1, 2, 3-トリメチルビリジニウム、1, 2, 4-トリメチルビリジニウム、1, 3, 4-トリメチルビリジニウム、1, 3, 5-トリメチルビリジニウム、1, 2, 5-トリメチルビリジニウム、1, 2, 6-トリメチルビリジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルビリジニウム、1-エチル-2, 4-ジメチルビリジニウム、1-エチル-3, 4-ジメチルビリジニウム、1-エチル-3, 5-ジメチルビリジニウム、1-エチル-1, 3-ジメチルビリジニウム、2-エチル-1, 4-ジメチルビリジニウム、2-エチル-1, 5-ジメチルビリジニウム、2-エチル-1, 6-ジメチルビリジニウム、3-エチル-1, 2-ジメチルビリジニウム、3-エチル-1, 4-ジメチルビリジニウム、3-エチル-1, 5-ジメチルビリジニウム、3-エチル-1, 6-ジメチルビリジニウム、4-エチル-1, 2-ジメチルビリジニウム、4-エチル-1, 3-ジメチルビリジニウム、1, 2-ジエチル-3-メチルビリジニウム、1, 2-ジエチル-4-メチルビリジニウム、1, 2-ジエチル-5-メチルビリジニウム、1, 2-ジエチル-6-メチルビリジニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルビリジニウム、1, 3-ジエチル-4-メチルビリジニウム、1, 3-ジエチル-5-メチルビリジニウム、1, 3-ジエチル-6-メチルビリジニウム、1, 4-ジエチル-2-メチルビリジニウム、1, 4-ジエチル-3-メチルビリジニウム、2, 4-ジエチル-1-メチルビリジニウム、2, 5-ジエチル-1-メチルビリジニウム、2, 6-ジエチル-1-メチルビリジニウム、3, 4-ジエチル-1-メチルビリジニウム、3, 5-ジエチル-1-メチルビリジニウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルビリジニウム、1, 2, 3, 4, 6-ペンタメチルビリジニウム、1, 2, 3, 5, 6-ペンタメチルビリジニウム、

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルビリジニウムなど。

【0017】イミダゾール環の窒素が4級化されたもの；N, N'-ジメチルイミダゾリウム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム、N, N'-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 5-ジメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 5-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 4, 5-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 5-ジメチルイミダゾリウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 4-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-5-メチルイミダゾリウム、1, 4, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムなど。

【0018】3級アミンとして市場で安価かつ容易に入手し得るのは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンなどのトリアルキルアミンなので、これらと同じく容易に入手し得るジメチルカーボネートやジエチルカーボネートとの反応で得られる4級アンモニウム塩。例えばテトラメチルアンモニウムメチル炭酸塩、トリエチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩、トリ-n-プロピルメチルアンモニウムメチル炭酸塩、トリ-n-ブチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩、トリメチルエチルアンモニウムエチル炭酸塩、テトラエチルアンモニウムエチル炭酸塩、トリ-n-プロピルエチルアンモニウムエチル炭酸塩、トリ-n-ブチルエチルアンモニウムエチル炭酸塩

やこれを加水分解して得られる対応する炭酸水素塩などが、本発明で用いる最も一般的な4級アンモニウム塩である。

【0019】なかでもトリエチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩、テトラメチルアンモニウムエチル炭酸塩、トリエチルメチルアンモニウム炭酸水素塩及びブトラエチルアンモニウム炭酸水素塩よりなる群から選ばれたものを用いるのが好ましい。フッ化水素及び3フッ化ホウ素はいずれも塩素などの不純物を含まない高純度のものを用いる。なお、3フッ化ホウ素はポンプで入手し得る3フッ化ホウ素ガスを用いる以外に、液体として入手し得る3フッ化ホウ素とアルコール、エーテル、エステル、ケトンなどの錯体を用いることもできる。

【0020】4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩とフッ化水素との反応は、未反応の4級アンモニウム塩が残存しないように、理論量以上のフッ化水素を用いて行うのが好ましい。通常は4級アンモニウム塩に対し1〜5倍モル、好ましくは1.2〜3倍モルのフッ化水素を用いる。大過剰のフッ化水素の使用は無駄であるばかりでなく、残存するフッ化水素の除去に要する時間が長くなるので好ましくない。

【0021】反応は通常はフッ化水素の沸点である19.9℃以下、好ましくは0〜10℃で行う。反応容器は耐腐蝕であるのが好ましく、特にテフロン製が好適である。反応は、通常は、反応容器に入れた4級アンモニウム塩に、冷却したフッ化水素を徐々に添加する方式で行うのが好ましい。なお、反応に際しては炭酸ガスが発生するので、突沸には十分に注意する必要がある。

【0022】生成した4級アンモニウムフルオリドは、次いで3フッ化ホウ素又はこれを含む錯体と反応させる。4級アンモニウムフルオリドと3フッ化ホウ素又はこれを含む錯体とは、理論量である1:1(モル比)で反応させるのが好ましいが、いずれかを過剰に用いることもできる。しかし理論値より過剰に用いた分は無駄となるばかりでなく、最終的には目的物である4級アンモニウムテトラフルオリドに混入しないように除去しなければならぬので、いずれを過剰に用いる場合でも理論量の1.2倍モル以下にすべきである。理論量の1.1倍モル以下、特に1.05倍モル以下に止めるのが好ましい。反応は、4級アンモニウム塩とフッ化水素との反応に引続いて行ってもよく、また反応液から過剰のフッ化水素や反応に用いた有機溶媒の一部を除去したのち行ってもよく、更には4級アンモニウムフルオリドを固体として取得し、これに3フッ化ホウ素を反応させてもよい。通常は4級アンモニウムフルオリドを有機溶媒に懸濁させたものを反応容器に入れておき、これに3フッ化ホウ素ガスを吹き込む又は3フッ化ホウ素と有機化合物との錯体の溶液を滴下するのが好ましい。なお、4級アンモニウム塩とフッ化水素との反応及び4級アンモニウムフルオリドと3フッ化ホウ素な

いしはこれを含む錯体との反応は、不活性溶媒の存在下に行うのが好ましい。不活性溶媒としてはメタノールやブタノールなどの低級アルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを用いればよい。加水分解が起らないように溶媒としては無水のものを用いるのが好ましく、水が含まれている場合でもその含有量は1000ppm以下であるのが好ましい。3フッ化ホウ素として有機化合物との錯体の溶液を用いる場合には、反応溶媒は錯体の溶液と同じものを用いるのが好ましい。

【0023】4級アンモニウムフルオリドと3フッ化ホウ素ないしはこれを含む錯体との反応で生成した4級アンモニウムテトラフルオリドは、通常は過剰のフッ化水素及び有機溶媒と共存しているため、フッ化水素や有機溶媒を蒸発させて除去し4級アンモニウムテトラフルオリドを回収する。この操作は4級アンモニウムテトラフルオリドが分解しないように20〜150℃で行うのが好ましい。また回収された4級アンモニウムテトラフルオリドの乾燥は、劣化を避けるために窒素などの不活性ガス気流下で行うのが好ましい。

【0024】このようにして原料である4級アンモニウムの炭酸水素又は炭酸モノエステル塩に対してほぼ定量的に高純度の4級アンモニウムテトラフルオリドを製造することができる。得られた4級アンモニウムテトラフルオリドはそのままでも種々の用途に好適な高純度の製品であるが、さらなる高品質化のためにエタノールなどの適当な有機溶媒で再結晶することも可能である。

#### 【0025】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

攪拌装置の付いた容量1000mlのフッ素樹脂製反応容器に、トリエチルアミンとジメチルカーボネートとの反応で得られたトリエチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩( $(C_2H_5)_3N^+ \cdot (CH_3)_3CO_2^-$ ) 191.24g (1.0モル)を含むメタノール溶液500mlを仕込んだ。これを0℃に保ちながら、攪拌下、冷却した液体フッ化水素30ml(HFとして1.5モル)を1時間かけて徐々に滴下した。さらに1時間攪拌を継続し、過剰のフッ化水素を含むトリエチルメチルアンモニウムフルオリドのメタノール溶液を得た。次いで、この溶液を0℃に保ったまま、これに3フッ化ホウ素51%を含む3フッ化ホウ素-メタノール溶液133.0g(BF<sub>3</sub>)として1.0モルを30分かけて徐々に滴下した。反応容器を100℃のオイルバス中に浸し、大部分のメタノールと過剰のフッ化水素を留

去させた。さらに、この状態で反応容器に窒素ガスを吹き込んでメタノール及びフッ化水素を除去し、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート ( $(C_2H_5)_3(CH_3)N^+ \cdot BF_4^-$ ) の白色固体200g (1.0モル) を得た。化学分析の結果、得られたトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの純度は $BF_4^-$ 基準で99.5%以上であり、塩素イオン、臭素イオンなどの不純物は、比濁法による検出限界である1ppm以下であった。

#### 【0026】実施例2

原料としてトリメチルアミンとジエチルカーボネートとの反応で得られたトリメチルエチルアンモニウムエチル炭酸塩 ( $(CH_3)_3(C_2H_5)N^+ \cdot C_2H_5CO_3^-$ ) 177.24g (1.0モル) を含むエタノール溶液500mlを用いた以外は実施例1と同様にしてトリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ( $(CH_3)_3(C_2H_5)N^+ \cdot BF_4^-$ ) の白色固体186g (1.0モル) を得た。化学分析の結果、得られたトリメチルエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの純度は $BF_4^-$ 基準で99.5%以上であり、塩素イオン、臭素イオンなどの不純物は、比濁法の検出限界である1ppm以下であった。

#### 【0027】実施例3

原料としてトリエチルアミンとジエチルカーボネートとの反応で得られたテトラエチルアンモニウムエチル炭酸

塩 ( $(C_2H_5)_4N^+ \cdot C_2H_5CO_3^-$ ) 219.24g (1.0モル) を含むエタノール溶液500mlを用い、3フッ化ホウ素-メタノール溶液を滴下する代りに1.0モルの3フッ化ホウ素ガスを吹き込んだ以外は実施例1と同様にして、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ( $(C_2H_5)_4N^+ \cdot BF_4^-$ ) の白色固体228g (1.0モル) を得た。化学分析の結果、得られたテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの純度は $BF_4^-$ 基準で99.5%以上であり、塩素イオン、臭素イオンなどの不純物は、比濁法の検出限界である1ppm以下であった。

#### 【0028】実施例4

原料としてトリエチルアミンとジメチルカーボネートとの反応で得られたトリエチルメチルアンモニウムメチル炭酸塩 ( $(C_2H_5)_3(CH_3)N^+ \cdot CH_3CO_3^-$ ) を加水分解して得られたトリエチルメチルアンモニウム炭酸水素塩 ( $(C_2H_5)_3(CH_3)N^+ \cdot HCO_3^-$ ) 177.2g (1.0モル) を含むメタノール溶液500mlを用いた以外は実施例1と同様にして、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの白色固体200g (1.0モル) を得た。化学分析の結果、得られたトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートの純度は $BF_4^-$ 基準で99.5%以上であり、塩素イオン、臭素イオンなどの不純物は、比濁法の検出限界である1ppm以下であった。

### フロントページの続き

#### (72)発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

#### (72)発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 4H048 AA02 AC90 B070 BE01 BE56  
VA11 VA30 VA75 VB10